

Pembuatan Lahan Percontohan Tanaman Padi (*Oriza Sativa L.*) melalui Recovery Logam Berat

Ngatijo^{*1}, Nuryono², Faried, F¹, Batubara, U. M⁻¹., Ula, S, M¹., dan Sari, I.P¹

¹Program Studi Kimia, Fakultas Sains dan Teknologi, Universitas Jambi

²Departemen Kimia, FMIPA, Universitas Gadjah Mada Yogyakarta

e-mail : tijo52@yahoo.co.id

ABSTRAK

Telah dilakukan sintesis material amonium kuarterner hibrida silika (AKHS) dari abu sekam padi (ASP) sebagai prekursor silika. Proses modifikasi silika dengan gugus amin digunakan 3-aminopropiltrimetoksisilan (3-APTMS) untuk membentuk silika termodifikasi amin (STA). Proses reaksi metilasi digunakan metil iodida dengan pelarut dimetil formamida (DMF) dan toluena, sehingga terbentuk material AKHS. Karakterisasi dilakukan dengan spektroskopi infra merah (FTIR) dan difraksi sinar-X (XRD). Morfologi permukaan dan komposisi unsur diidentifikasi dengan SEM-EDX. Pengaruh pH larutan diperoleh pada pH optimum untuk ion Au(III) dan Hg(II) berturut-turut pada pH 3 dan 5. Logam berat mempengaruhi pertumbuhan padi (*Oriza Sativa L.*) pada lahan bekas penambangan emas.

Kata kunci: sintesis, material AKHS, merkuri, emas, *Oriza sativa.L*

PENDAHULUAN

Emas dan tembaga memiliki fungsi dan nilai ekonomi yang tinggi. Emas digunakan dalam perhiasan, lapisan anti karat, produk asesoris, produk kesehatan gigi dan lain-lain. Proses penambangan emas telah dilakukan dengan cara tradisional maupun menggunakan teknologi. Secara tradisional (pendulangan) emas dapat menghasilkan emas yang terbatas. Penggunaan metode amalgamasi dan sianidasi yang menggunakan bahan kimia NaCN atau Hg diperoleh hasil yang lebih tinggi, tetapi menimbulkan pencemaran lingkungan (Rusdiarso, B, 2007).

Proses eksplorasi tambang emas dilakukan *leaching* diikuti proses adsorpsi. Selama proses adsorpsi biasanya cukup berhasil, namun proses desorpsinya mengalami kesulitan. Beberapa tahun ini, dikembangkan teknik fungsionalisasi atau memasukkan gugus fungsi pada adsorben konvensional seperti silika-gel. Hasil fungsionalisasi silika dengan gugus merkaptto, gugus amin, diperoleh material adsorben hibrida merkaptto silika (HMS), hibrida amino silika (HAS) (Sakti, et al., 2013). Jika digunakan 2,4,6-trimorfolino-1,3,5-triazin diperoleh hibrida trimorfolinotriazin silika (HTTS) menggunakan teknik sol-gel ataupun *grafting* (Ngatijo, et al., 2013).

Silika yang difungsionalisasi dengan gugus amonium kuartener menjadi hibrida amonium kuartener hibrida silika (AKHS) dengan gugus kuartener $[-N^+(CH_3)_3]$ memiliki keunggulan tidak akan terjadi protonasi dan dapat mengadsorpsi ion logam dalam bentuk anion seperti ion emas(III) dalam bentuk anion $[AuCl_4]^-$. Material AKHS memiliki kelemahan karena lebih cenderung terikat dengan asam lunak dalam klasifikasi HSAB (*hard and soft acid base*) terutama logam berat. Material adsorben ini juga dapat digunakan dalam ekstraksi fasa padat ion Au(III) dalam larutan (Kalapathi, et al., 2000).

Dalam *paper* ini disintesis material adsorben AKHS, dilakukan karakterisasi tentang gugus fungsional dengan FTIR, morfologi dan komposisi SEM-EDX, pengaruh waktu kontak dan pH terhadap adsorpsi logam emas dan merkuri. Material adsorben diaplikasikan pada *recovery* logam berat pada lokasi bekas penambangan emas. Pengaruh logam berat terhadap percontohan tanaman padi (*Oriza sativa L.*) pada lahan bekas penambangan emas di daerah Kabupaten Merangin, Jambi.

METODOLOGI PENELITIAN

Destruksi Natrium Silikat dari abu sekam padi: Sekam padi dibakar, dibakar dalam *furnace* pada suhu 1.000 °C. Sebanyak 100 g abu sekam padi (ASP) ditambahkan 40 g kristal NaOH, ditambahkan 500 ml akuades, dipanaskan dan diaduk dengan *stirrer* selama 2 jam. Campuran didinginkan dan disaring. Filtrat berwarna merah, diambil 200 mL ditambah 20 ml 3-aminotrimetoksisilan(3-APTMS), ditambahkan larutan HCl 2M tetes demi tetes hingga diperoleh pH 9 dan terbentuk sol. Kemudian didiamkan selama 3 x 24 jam hingga terbentuk gel (STA). STA dicuci hingga pH netral. Campuran disaring dan dikeringkan dalam oven pada suhu 70 °C. Perlakuan diulangi untuk larutan NaOH 2M, 3M dan 4M.

Reaksi Metilasi: Prosedur ini mengacu pada metode yang dilakukan oleh de Campos (Campos, et al., 2001). Ke dalam labu leher 3 volume 25,0 ml yang telah berisi 12 g STA, 50 ml dimetil formamida (DMF) dan 20 ml toluena ditambahkan 10 mL metil iodida, kemudian dilakukan refluks selama 6 jam pada temperatur 70 °C sambil ditambahkan lagi tetes demi tetes metil iodida dalam ruang gelap. Setelah dingin, campuran disaring, filtrat dibuang, residu dicuci dengan akuades. Kemudian dicuci dengan larutan $NaHCO_3$ 2% dan akuades, sehingga terbentuk material AKHS. Karakterisasi AKHS dilakukan

dengan menggunakan FTIR, XRD dan SEM-EDX. Perlakuan diulangi untuk penambahan larutan CH_3I sebanyak 6, 8 dan 10 mL.

Adsorpsi ion logam: Dalam uji laboratorium dengan metode *batch*, sampel larutan emas(III) dan larutan Hg(II) dengan konsentrasi 1000 ppm sebagai larutan *stock*. Kemudian diencerkan menjadi 100 ppm (*part per milion*) atau mg/liter. Variabel yang dikaji pengaruh pH terhadap adsorpsi, waktu kontak dan konsentrasi awal ion logam.

Pengaruh waktu kontak: Sebanyak enam erlenmeyer 100 ml, masing-masing ditambah 20 ml larutan ion emas(III) diatur waktu shaker pada 10, 20, 30, 60, 90, dan 120 menit, ditambah 0,1 gram material adsorben AKHS. Setelah diaduk menggunakan *shaker*, campur dipisahkan dengan magnet eksternal, campuran disaring dengan kertas saring. Filtrat dianalisis kandungan ion logam emas(III) dengan AAS. Kemudian dilakukan terhadap ion logam Hg(II).

Pengaruh konsentrasi awal ion logam: Sebanyak enam erlenmeyer 100 ml, masing-masing ditambah 20 ml larutan ion emas(III) dengan konsentrasi awal divariasi 5, 10, 20, 50, 80 dan 100 ppm temperatur, berat adsorben dan waktu optimum ditambah adsorben AKHS. Setelah diaduk dengan *shaker* campur disaring dengan Corong Buchner dan kertas saring Whatman 42. Filtrat dianalisis kandungan ion logam emas(III) dengan AAS. Kemudian dilakukan terhadap ion logam Hg(II).

PEMBAHASAN

Destruksi abu sekam padi. Sintesis material STA diawali dengan 60 g ASP didestruksi menggunakan larutan NaOH. Pengaruh konsentrasi NaOH terhadap hasil larutan natrium silikat dilakukan dengan cara variasi konsentrasi NaOH dari 1M hingga 4M. Hasil yang diperoleh dianalisis kadar SiO_2 dalam larutan Na_2SiO_3 . Konsentrasi NaOH yang optimum diperoleh pada 2M. Gugus OH^- yang dilepaskan NaOH akan memberikan elektron pada Si sehingga terjadi ikatan Si-OH. Elektron pada O-H akan diberikan pada O sehingga terjadi ikatan O-Si-O dan melepaskan molekul air. Makin besar $[\text{OH}^-]$, maka makin banyak terbentuk SiO_3^{2-} sehingga makin banyak terbentuk natrium silikat [6]. Kandungan SiO_2 dalam ASP yang diperoleh melalui destruksi NaOH pada berbagai konsentrasi disajikan pada Tabel 1.

Tabel 1. Kandungan SiO₂ dalam ASP hasil destruksi dengan berbagai konsentrasi NaOH

Konsentrasi NaOH (mol L ⁻¹)	Kadar SiO ₂ (%)
1,0	40,25
2,0	80,45
3,0	70,56
4,0	60,35

Pada Tabel 1 terlihat kadar SiO₂ tertinggi pada konsentrasi NaOH 2M yaitu 80,45 %. Jika proses destruksi dibandingkan pada NaOH 4M, maka terjadi perubahan bentuk dari SiO₂ menjadi Si(OH)₄, sehingga kadar SiO₂ menjadi berkurang (kadar SiO₂ < 80,45 %). Oleh karena SiO₂ relatif banyak membentuk Si(OH)₄, sehingga ikatan siloksan (= Si-O-Si =) juga berkurang. Akibatnya kadar SiO₂ < 80,45 % yaitu sebesar 60,35 %.

Reaksi Metilasi. Reaksi metilasi menghasilkan AKHS dengan variasi volume CH₃I seperti disajikan pada Tabel 2.

Tabel 2. Berat AKHS hasil interaksi dengan variasi volume metil iodida

Volume CH ₃ I (mL)	Berat AKHS (g)
4,0	8,41
6,0	6,61
8,0	5,82
10,0	4,75

Proses reaksi metilasi dilakukan dengan mencampurkan 12,0 g STA dengan 10 mL toluena, 20 mL dimetil formamida(DMF) dan 20 mL asetonitril dan 4 mL CH₃I secara bertahap. Pada tahap ini dilakukan penambahan metil iodida tetes demi tetes (*drop by drop*), sambil terus dilakukan pengadukan dengan pengaduk magnetik (*magnetic stirrer*), agar terjadi proses reaksi metilasi. Pada proses ini dilakukan variasi volume CH₃I. Berat AKHS hasil interaksi dengan variasi volume metil idodia disajikan pada Tabel 2. Metil iodida sebanyak 4 mL, jika dikalikan dengan massa jenis 2,28 g mL⁻¹ maka diperoleh 9,12 g atau 0,064 mol. Bahan yang digunakan 12,0 gram STA atau 0,056 mol. Secara teori AKHS yang dihasilkan 0,056 mol atau 21,39 g. Hasil rendemen yang diperoleh pada sintesis material adsorben AKHS sebesar 39,36 %.

Analisis FT-IR. Gugus fungsional yang terdapat pada Silika gel (SG), yaitu pita serapan pada bilangan gelombang 447 cm⁻¹ yang merupakan vibrasi tekuk

Si-O dari gugus siloksan (Si-O-Si), 795 cm^{-1} vibrasi ulur simetri 1080 cm^{-1} vibrasi ulur asimetri Si-O, 1636 cm^{-1} vibrasi tekuk Si-O dari gugus silanol (Kalapthy, et al., 2002). Vibrasi ulur C-H dari gugus metil ($-\text{CH}_3$) terjadi pada bilangan gelombang 2855 cm^{-1} . Vibrasi ulur O-H dari molekul air terjadi pada bilangan gelombang 3471 cm^{-1} dan vibrasi ulur O-H dari silanol terjadi pada bilangan gelombang 3750 cm^{-1} (Sarawade, et al., 2011). Analisis spektra inframerah disajikan pada Tabel 3.

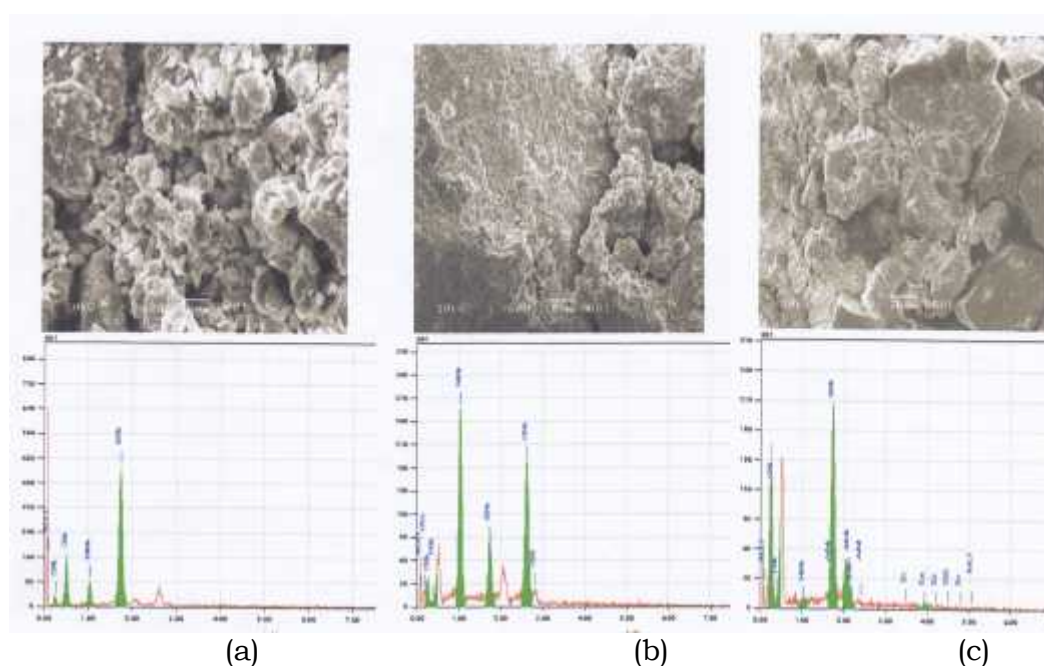
Tabel 3. Analisis spektra infra merah SG, STA dan AKHS

Jenis –jenis vibrasi pada gugus fungsional	Bilangan Gelombang SG (cm^{-1})	Bilangan Gelombang STA (cm^{-1})	Bilangan Gelombang AKHS (cm^{-1})
Vibrasi tekuk Si-O pada siloksan (Si-O-Si)	447	463	463
Vibrasi ulur simetri Si-O pada siloksan (Si-O-Si)	795	767	767
Vibrasi ulur asimetri Si-O pada siloksan (Si-O-Si)	1080	1080	1072
Vibrasi tekuk N-H dari amina primer ($-\text{NH}_2$)	-	1528	-
Vibrasi tekuk Si-O dari silanol (Si-OH)	1636	1636	1636
Vibrasi ulur C-H dari metilen($-\text{CH}_2$)	-	2932	2924
Vibrasi ulur C-H dari metil ($-\text{CH}_3$)	-	-	2855
Vibrasi ulur Si-O dari silanol (Si-OH)	3472	3449	3449

Pada Tabel 3 ditunjukkan bahwa pada SG dan SMAK tidak terdapat gugus amino ($-\text{NH}_2$), sedangkan pada material adsorben STA terdapat pada bilangan gelombang 1528 cm^{-1} yang merupakan vibrasi tekuk N-H dari amina primer. Vibrasi ulur N-H terjadi pada bilangan gelombang 3449 cm^{-1} yang *overlapping* dengan vibrasi O-H dari gugus silanol (Si-OH) (Etine dan Walcarius, 2003). Vibrasi ulur N-H dari NH_2 dan N-C berturut-turut ditunjukkan pada bilangan gelombang 3340 dan 1595 cm^{-1} (Nuryono, 2006). Vibrasi ulur pada silika berturut-turut terjadi pada bilangan gelombang 3448 cm^{-1} dan 1080 cm^{-1} dari silanol dan siloksan (Fachior, et al., 2001). Vibrasi ulur C-H dari metilen terjadi pada bilangan gelombang 2931 cm^{-1} (Hastuti, et al., 2015). Material STA dengan AKHS dapat dibedakan pada bilangan gelombang 2854 cm^{-1} yang menunjukkan adanya gugus metil.

Karakter kristalinilitas. Karakterisasi menggunakan difraktometer XRD juga telah dilakukan untuk membantu analisis adsorben mengandung silika pada material SG, STA dan AKHS. Ketiga material bersifat non kristal atau amorf dan karakter SiO_2 terjadi pada harga $2\theta = 20-25^\circ$ sesuai dengan Kalapathy (Campos, et al., 2001). Hal ini diperkuat dengan hasil penelitian dengan berbagai macam lama pembakaran abu sekam padi diperoleh SG dengan puncak difraktogram tidak berubah (Chang, et al., 2013).

Hasil analisis SEM-EDX untuk mengetahui morfologi permukaan bahan dasar (SG) dengan bahan sebelum metilasi (STA) dan sesudah dilakukan proses metilasi (AKHS) disajikan pada Gambar 1.



Gambar 1. SEM-EDX pada (a) SG (b) STA dan (c) AKHS

Dari analisis SEM dapat diamati bahwa permukaan SG (1a) terlihat bahwa terdapat unsur O dan Si. Hasil analisis SEM untuk STA (Gambar 1b) setelah dilakukan proses metilasi ternyata relatif tidak berbeda dengan SMAK (Gambar 1c). Akan tetapi pada AKHS morfologi permukaan menjadi lebih heterogen, yang menunjukkan adanya rongga dari proses metilasi. Hal tersebut didukung spektra EDX pada STA (Gambar 1b) hanya terdapat silikon, oksigen, natrium dan nitrogen. Akan tetapi pada Gambar 1c) selain unsur-unsur tersebut, terdapat I (iodium) yang merupakan unsur pada proses metilasi. Proses metilasi digunakan larutan metil iodida (CH_3I).

Tabel 4. Komposisi unsur SG, STA, dan AKHS

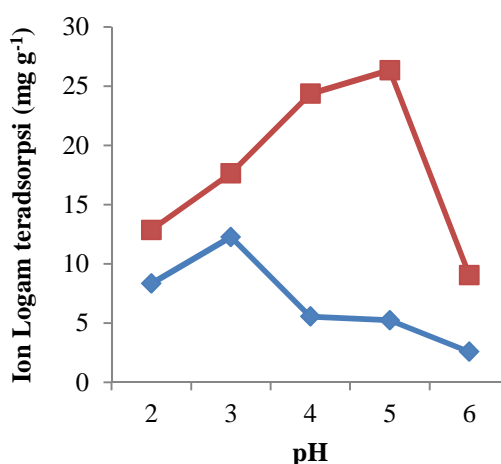
Unsur	SG		STA		AKHS	
	Massa (%)	Atom (%)	Massa (%)	Atom (%)	Massa (%)	Atom (%)
C	-	-	37,36	19,58	50,51	63,93
O	8,28	27,14	-	-	-	-
N	-	-	10,28	20,79	18,78	20,34
Na	-	-	0,41	0,25	-	-
Si	91,72	72,86	32,53	32,80	28,70	15,50
I	-	-	-	-	1,90	0,23

Komposisi silika diperoleh prosentasi relatif tinggi dari pada unsur yang lain [4]. Persentase unsur C pada AKHS lebih tinggi dari pada C pada STA, karena terjadi pengikatan C pada gugus kuaterner. Hasil analisis komposisi unsur secara kuantitatif menggunakan EDX pada SG, STA dan AKHS disajikan pada Tabel 4. Pada Tabel 4 terlihat bahwa pada material AKHS terdapat unsur massa iodium sebesar 1,90 % dan massa atom 0,23 %. Hal ini menunjukkan bahwa AKHS telah terbentuk dan komposisi unturnya, yaitu iodium yang tidak terdapat pada material SG maupun STA.

Pengaruh pH larutan pada adsorpsi ion Au(III)

Pada bagian ini dipelajari pengaruh pH terhadap jumlah ion Au(III) yang teradsorpsi pada material adsorben AKHS dibandingkan dengan jumlah ion Au(III) yang teradsorpsi pada adsorben STA. Data pengaruh pH larutan terhadap adsorpsi ion Au(III) dan Hg(II) pada AKHS disajikan pada Gambar 2. Adsorben STA yang memiliki gugus amino(-NH₂) mengalami protonasi menjadi NH₃⁺ sehingga terjadi interaksi antara NH₃⁺ dengan [AuCl₄]⁻ secara elektrostatis. Dalam larutan terdapat juga anion Cl⁻, maka terjadi kompetisi antara Cl⁻ dengan [AuCl₄]⁻ dengan meningkatnya pH larutan yang menyebabkan pada pH 1-3 terjadi peningkatan adsorpsi [AuCl₄]⁻. Pada pH =3 terjadi adsorpsi ion Au(III) yang optimum. Akan tetapi pada pH 3-6 adsorpsi ion Au(III) mengalami penurunan secara drastis karena spesies yang dominan dalam larutan [AuOHCl₃]⁻, [Au(OH)₂Cl₂]⁻ dan Au(OH)₃ (Yu, et al., 2013). Pada Gambar 2 dapat diamati bahwa adsorpsi ion Au(III) oleh adsorben SMAK dipengaruhi oleh pH larutan. Secara umum terlihat bahwa semakin tinggi pH larutan, maka adsorpsi ion Au(III) semakin meningkat. Pada pH < 5 adsorpsi oleh AKHS kecil karena konsentrasi H⁺ relatif besar sehingga mempengaruhi

ikatan elektrostatik dari kation kuaterner $[-N^+(CH_3)_3]$ dengan ion Au(III) dalam bentuk anion aurat(III) klorida atau $[AuCl_4]^-$.



Gambar 2. Pengaruh pH terhadap adsorpsi Au(III) (biru) dan (merah) Hg(II)

Pada $pH > 5$ konsentrasi ion H^+ relatif kecil dan konsentrasi OH^- makin besar, sehingga terjadi reaksi ion Au(III) dengan OH^- membentuk $Au(OH)_3$ dan mengakibatkan adsorpsi makin kecil. Adsorpsi ion Hg(II) pada AKHS optimum pada pH 5 (Ngah, et al., 2013).

Logam berat yang terdapat pada lahan bekas penambangan emas dapat mempengaruhi pertumbuhan padi (*oriza sativa L.*). Pengaruh logam berat pada pertumbuhan padi terutama pada jumlah daun dan tinggi batang (Amelia, et al., 2013). Hal ini ditunjukkan pada Gambar 3a dan 3b yang diambil di lokasi lahan bekas penambangan emas Desa Sungai Jering, Kecamatan Pangkalan Jambu, Kabupaten Merangin, Jambi.



Gambar 3. Pertumbuhan padi (a) pengaruh logam berat (b) bebas logam berat

KESIMPULAN

Hasil sintesis material AKHS telah memenuhi karakterisasi dan termasuk material mesopori. Pengaruh pH larutan terhadap adsorpsi ion Au(III) dan ion Hg(II) pada material adsorben AKHS optimum diperoleh pada pH 3 dan 5. Waktu kontak antara adsorbat dengan adsorben terjadi pada waktu optimum 60 menit; dan Logam berat mempengaruhi pertumbuhan tanaman padi (*oriza sativa L.*)

DAFTAR PUSTAKA

- Amelia, R.A., Rachmadiani, F., dan Yuliani, 2015, Analisis kadar logam berat Pb dan pertumbuhan padi di Area Persawahan Dusun Betas, Desa Kapuluan, Kecamatan Gempol, Kabupaten Pasuruan, *Lentera Bio*, 20-25.
- Campos, E.A., Elfaya, A.S., Ferrari, R.T., and and Costa, C.M., 2001, Quaternary Ammonium Salts Immobilized on Silica Gel : Exchange Properties and Application as Potentiometric Sensor for Perchlorate Ions, *J. Colloid and Interface Sci.*, 240, 97-140
- Chang, X., Wang, X., Jiang, N., Zhain, Q.H.Y., Zhu, X., and HU, Z., 2008, Silica gel surface-imprinted solid-phase extraction of Zr(IV) from aqueous solutions, *J. Microchim Acta*, 162, 113-119.
- Della, Kühn, I., and Hotza, D., 2002, Rice husk ash as an source for active silica production, *Mater Lett.*, 57, 818-821.
- Etine, M., and Walcarius, A., 2003, Analytical Investigation of Chemical Reactivity and Stability of Aminopropyl Grafted Silica in Aqueous Medium, *Talanta*, 59, 1173-1188.
- Fachiori, J.L., Pizzolato, T.M., and Bernenutti, E.V., 2001, FTIR thermal Analysis on Organofunctionalized Silica Gel, *J. Braz. Chem. Soc.*, 12(2) 159-164.
- Hastuti, S., Nuryono and Kuncaka, A., 2015, L-Arginine-modified silica for adsorption of gold(III), *Indones J. Chem.*, 15(2), 108-115.
- Kalapathy, U., Proctor, A., and Shultz, J., 2002, An improved method for production of silica from rice husk ash, *Biores. Technol.*, 85, 285-289
- Kalapathy, U., Proctor, A., and Shultz, J., 2000, A simple method for production of pure silica from rice husk ash, *Biosor. Technol.* 73, 257-262.
- Madrakian, T., Alkhami, A., Zolfigol, M.A., Solgi, M., J., 2006, Separation, preconcentration and determination of silver from water samples using silica modified with 2,4,6-trimopholio-1,3,5-triazin, *J. Hazard. Mat.*, B 128, 67-72.
- Ngah, W.W.S., Teong, L.C., and Hanafiah, M.A.K.M., 2011, Adsorption of dyes and heavy metal ions by chitosan composites: A review., *Carbohydrate Polymer*, 83, 1446-1456.
- Ngatijo, Nuryono, Narsito and Rusdiarso, B., 2013, Synthesis of Silica Modified with Quaternary Ammonium and its Application for Solid Phase Extraction of Au(III) ion, *IPCBC*, 56-61.

- Nuryono, 2006, Adsorption thermodynamic of Cd(II), Ni(II) and Mg(II) on 3-Mercapto-1,2,4-triazole Immobilized Silica Gel, *Indo. J. Chem.*, 6(1), 52-55.
- Rusdiarso, B., 2007, Studi Ekstraksi Pelarut Emas(III) dalam larutan Konsentrat Tembaga PT Freeport dengan 8- Methylxantin, *Berkala MIPA UGM*, 17(2), 15-21.
- Sakti, S.C.W., Susanta, D., Nuryono, 2013 , Adsorption of gold(III) on ionic imprinted amino-silica hybrid prepared from rice hull ash, *J. Pure and Applied Chem.*, 85(1), 211-216
- Sarawade, P., Jim, J.K., Hilonga, A., Quang, D.V., Jean, J.J., and Kim, H.T., 2011, Unified formation disordered mesoporous silica, structure by means of templating organic additives, *J. of Non-Crystalline Solids*, 357, 2156-2162
- Yu , Y., Yaddai-Mensah, J., and Losic, D., 2011, Chemical Functionalization of Diatom Silica Microparticles for Adsorption of Gold(III) Ions, *J. Nanopar. and Nanotech.*, 11, 1-8.